

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006944

International filing date: 08 April 2005 (08.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-115489  
Filing date: 09 April 2004 (09.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 5 4 8 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 1 1 5 4 8 9  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 本田技研工業株式会社

2 0 0 5 年 5 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 K040063  
【提出日】 平成16年 4月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 31/042  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング  
                        株式会社内  
    【氏名】 久米 智之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング  
                        株式会社内  
    【氏名】 小丸 貴史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005326  
    【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目1番1号  
    【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100060025  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 北村 欣一  
    【電話番号】 03-3503-7811  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100126561  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 原嶋 成時郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 012449  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0318850

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

裏面電極層上に、該電極層に隣接する I n 金属層と C u-G a 合金層とをスパッタリング法により積層して成るプリカーサ形成工程と、該プリカーサ形成が行われた基板を気密空間に収容した状態で、室温～250℃の温度範囲とした該空間内に $H_2S e$ ガスを導入する第1セレン化工程と、250℃～450℃の温度範囲に昇温した前記空間内に $H_2S e$ ガスを追加導入する第2セレン化工程と、該第2セレン化工程までの導入 $H_2S e$ ガスを残留させた状態で、前記空間内を450℃～650℃の温度範囲に昇温し、該温度範囲条件下で保持時間10～120分に亘って前記基板の熱処理を行う第3セレン化工程と、該熱処理後の基板を冷却する冷却工程とを備えることを特徴とするカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。

【請求項 2】

前記第1及び第2の両セレン化工程間に、第1セレン化工程で用いた $H_2S e$ ガスの供給を遮断すると共に前記気密空間内の真空排気を行う真空工程をさらに介在させることを特徴とする請求項1に記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。

【請求項 3】

前記第1及び第2の両セレン化工程間に亘って $H_2S e$ ガスの供給を継続する中間工程をさらに介在させることを特徴とする請求項1に記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。

【請求項 4】

前記中間工程で継続供給される $H_2S e$ ガスの単位時間当たりの供給量を、前記第1セレン化工程時より少量に設定したことを特徴とする請求項3に記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。

【請求項 5】

前記基板は、前記気密空間内に回転可能に設けた筐体内に、略直立した縦型状態で収容され、前記第1、第2、第3のセレン化工程及び前記冷却工程のうち少なくとも一工程において、前記基板が収容された状態の筐体を回転する基板回転工程をさらに組み込むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法に係り、特に、カルコパイライト型薄膜太陽電池が備える光吸収層の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン太陽電池、薄膜太陽電池、化合物太陽電池などの種類に大別される各種太陽電池のうち、薄膜型のものは薄膜技術を応用した光デバイスとして製造プロセスが簡易かつ低エネルギーで済むという利点から商品化開発が進んでいる。カルコパイライト型薄膜太陽電池は薄膜型種類に属し、カルコパイライト化合物 ( $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ ) から成るCIGS層をp型の光吸収層として備える。そして、このような化合物組成で形成される光吸収層により、特に、ソーダライムガラスなどアルカリ金属含有ガラス基板と組み合わせて用いたときに高い光電効率が得られることが知られている。また、不純物混入や欠陥格子に起因する光劣化（経年変化）現象の大幅削減に基づく高い信頼性、長波長帯域を含む広い光吸収波長領域において得られる光感度特性、高い水準の光吸収係数などの利点の他にも優れた耐放射線特性を備えたており、量産実用化を目的とした研究開発が進展している。

【0003】

このCIGS層を備えた薄膜太陽電池の一般的構造を図1に示す。図1を参照して、この太陽電池は、ソーダライムガラス（SLG）基板1上に、Mo金属層2から成る正極たる裏面電極層と、SLG基板1に由来して生じるNaムラを防止するためのNaディップ層3と、上記のCIGS光吸収層4と、n型のバッファ層5と、負極たる透明電極層6による最外表面層とを備えた多層積層構造7で構成される。

【0004】

そして、この多層積層構造7の上部受光部から太陽光などの照射光が入射すると、本多層積層構造のp-n接合付近では、バンドギャップ以上のエネルギーを有する照射光によって励起されて電子及び正孔が一对に生じる。励起された電子と正孔とは拡散によりp-n接合部に達し、接合の内部電界により、電子がn領域に、正孔がp領域に集合して分離される。この結果、n領域が負に帯電し、p領域が正に帯電し、各領域に設けた電極8、9間で電位差が生じる。そして、この電位差を起電力として、各電極間を導線で結線したときに光電流が得られ、これが太陽電池の原理である。

【0005】

図2は、図1に示すカルコパイライト型薄膜太陽電池を構成する多層積層構造7の製造工程を示す工程図である。

【0006】

各工程に応じて順番に説明すると、多層積層構造7を作製するに際しては、まず、SLGなどのガラス基板に対して、金属Moターゲットを用いたスパッタリング法により、Mo電極層の成膜を行う。（Mo電極層成膜工程：図2（a））

【0007】

次に、Mo電極層が形成された基板ごと、レーザー切削により所望サイズに分割する第1スクライプ工程を行う。（図2（b））

【0008】

その後、削り屑などを除去するために水洗浄などにより基板を清浄し、これを、塩化ナトリウム希釈溶液などに浸漬して、Naディップ層を付着形成した後に、In金属ターゲット及びCu-Ga合金ターゲットをそれぞれ用いたスパッタ成膜法により、In層とCu-Ga層との二層構造から成る積層成膜を行い、これを、光吸収層のブリカーサとする。（図2（c））

【0009】

所望のC I G S光吸収層を得るためにこのプリカーサを用いる従来の方法は、図2（d）に示すように、I n層とC u-G a層とを積層状態のプリカーサとして備える基板ごとアニール処理室内に収容し、この状態で、100℃の温度条件で10分間のプレヒートを行う。そして、アニール処理室内に挿入したガス導入管よりH<sub>2</sub>S eガスを導入し、これを処理室内に通流させながら、室内を500～520℃の温度範囲に昇温する。さらに、通流ガスとして、反応ガスたるH<sub>2</sub>S eガスを、A rガスなどのバージガスに交換する。これにより、I n層とC u-G a層との積層構造から成るプリカーサを、カルコパイライト化合物から成るC I G S単層に変換する工程を終了する（例えば特許文献1参照。）。

#### 【0010】

そして、アニール処理室から取り出したC I G S層付きの基板に対して、図2（e）に示すような浸漬浴堆積法（C B D：Chemical Bath Deposition）あるいはスパッタリング法により、n型半導体材料たるC d S、Z n O、I n Sなどの成膜を行う。

#### 【0011】

さらに、得られた積層構造に対して、レーザー照射や金属針を用いた切削加工により第2スクライプ工程を行う。（図2（f））

#### 【0012】

その後に、Z n O-A l合金ターゲットを用いたスパッタ成膜法により、最外表面層として、Z n O A l層から成る透明導電膜（T C O：Transparent Conductive Oxide）を積層する。（図2（g））

#### 【0013】

最後に、再びレーザー照射や金属針を用いた切削加工により第3スクライプ工程を行う。（図2（h））

#### 【0014】

このような積層構造から成る薄膜太陽電池は、切削加工によりその大きさが揃えられた単セルとして得られ、最終製品は、これら単セルを直列接続した平面集積構造である。

【特許文献1】特開2003-282908号公報（第4頁、図8）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

上記のようなC I G S光吸収層を得るための従来方法で特に留意すべき点は、I n層とC u-G a層との積層構造から成るプリカーサを、カルコパイライト化合物から成るC I G S単層に変換する工程において、形成されるC I G S光吸収層の膜構造中で、膜組成物たるC u、I n、G a及びS eが局所的に偏在して不均一な分布となるのを防止することである。

#### 【0016】

特に、C u-G a層とI n層とをこの順で積層構造とする場合、両層の界面において、固層拡散に起因する合金化反応が生じやすく、S eを除いた他の3成分で合金化が進展し、あるいは、I n層のみが凝集し、設計通りにC I G S単層に変換するのが困難になる場合がある。また、アニール処理によるC u（I n+G a）S e<sub>2</sub>の結晶化時には、充填度が高くなるように膜構造が再配置されるが、この際に膜厚成長を伴うことが多い。そして、やはり膜厚成長に際しては、各構成成分の固相拡散係数の相異が原因となり、得られるC I G S単層内での各構成成分分布に関し、膜厚方向において偏りが生じることが多い。

#### 【0017】

もちろん、例えばG a成分が電極層側に比較的高密度で分布することは、エネルギーバンドの観点からは好ましく、各構成成分が偏在して分布することは一概に否定されるものでない。しかし、一方で、電極層を構成する金属M oと金属G aとは、両者の界面で結晶性が不良であることが知られている。G a成分が電極層側に偏って分布すると、多くの場合に、G a成分が高密度側の界面に偏析する。G a成分の偏析が生じると光吸収層と電極層との間の密着度が良好に得られず、この結果、得られる薄膜太陽電池は、内部剥離が生じやすいという構造上の問題を内在することになる。

#### 【0018】

特許文献1によるものは、Ga成分の光吸収層表面への偏在を招かぬように、In層の次にCu-Ga層を積層する。しかしながら、アニール処理による膜構造再配置と $\text{H}_2\text{Se}$ ガス導入によるセレン化とをほぼ同時に行うため、各構成成分の拡散係数の相異に基づく不均一状態が、セレン化の進行にも影響を及ぼす。このため、特にGa及びSeの両成分において、不均一な状態が解消されないままとなる。

#### 【0019】

本発明は、上記問題点に鑑み、 $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ から成るカルコパイライト化合物の構成成分が、内部で均一に分布するような膜構造を備えた光吸収層の製造方法を提供することを課題としている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0020】

上記課題を解決するため、本発明の光吸収層の製造方法は、裏面電極層上に、電極層に隣接するIn金属層とCu-Ga合金層とをスパッタリング法により積層して成るプリカーサ形成工程と、このプリカーサの形成が行われた基板を気密空間に収容した状態で、室温～250℃の温度範囲とした気密空間内に $\text{H}_2\text{Se}$ ガスを導入する第1セレン化工程と、250℃～450℃の温度範囲に昇温した気密空間内に $\text{H}_2\text{Se}$ ガスを追加導入する第2セレン化工程と、この第2セレン化工程までの導入 $\text{H}_2\text{Se}$ ガスを残留させた状態で、気密空間内を450℃～650℃の温度範囲に昇温し、この温度範囲条件下で保持時間10～120分に亘って基板ごと熱処理を行う第3セレン化工程と、熱処理後の基板を冷却する冷却工程とを備える。

#### 【0021】

これによれば、プレヒートを兼ねた、温度範囲が室温～250℃の第1セレン化工程後に、Se成分を光吸収層に取り込むと共にGa成分を光吸収層内に拡散する、温度範囲250℃～450℃の第2セレン化工程を経た後に、結晶化により膜構造を再配置する、温度範囲450℃～650℃の第3セレン化工程を行うので、得られる光吸収層の膜構造は、 $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ から成るカルコパイライト化合物の構成成分のそれぞれ、特にGa及びSeの両成分が、均一に分布したものとなる。そして、膜構造の点で優れた品質の光吸収層を備えて構成される太陽電池は、構造的に安定したものであり、カルコパイライト型薄膜太陽電池に特徴的な変換効率性能での優位性を確実に得ることができる。

#### 【0022】

そして、上記方法に関し、選択可能な追加策として、第1及び第2の両セレン化工程間に、第1セレン化工程で用いた $\text{H}_2\text{Se}$ ガスの供給を遮断すると共に気密空間内の真空排気を行う真空工程をさらに介在させても良い。

#### 【0023】

この真空工程により、気密室内を一時的にブランク状態とし、あらためて第2セレン化工程において、活度の高い $\text{H}_2\text{Se}$ ガスを基板上のIn金属層とCu-Ga合金層とから成る積層構造に接触させる。これにより、光吸収層を構成する化合物組成として、Se成分が有効に取り込まれる。

#### 【0024】

なお、真空工程による $\text{H}_2\text{Se}$ ガスの入れ替えは、Se成分の所要量に応じて複数回繰り返しても良い。

#### 【0025】

あるいは、別の追加策として、第1及び第2の両セレン化工程間に亘って $\text{H}_2\text{Se}$ ガスの供給を継続する中間工程をさらに介在させ、250℃～450℃への昇温後に設定した第2セレン化工程を中間工程から連続するものとしても良い。これにより、Se成分を含む基板周囲の環境が安定的に保たれ、Se成分の所要量に応じて、光吸収層へのSe成分の取り込みが効率良く行われる。

#### 【0026】

ただし、この場合に、中間工程から連なる第2セレン化工程で継続供給される $\text{H}_2\text{Se}$

ガスの単位時間当たりの供給量を、これ以前の第1セレン化工程時より少量に設定することが肝要である。Se成分を効率良く取り込むためには、供給を遮断することなくその供給量の大小により、Cu(In+Ga)Se<sub>2</sub>の生成を制御する必要があるからである。

#### 【0027】

また、基板は、気密空間内に回転可能に設けた筐体内に、略直立した縦型状態で收容され、上記した第1、第2、第3のセレン化工程及び冷却工程のうち少なくとも一工程において、この基板が收容された状態の筐体を回転する基板回転工程をさらに組み込むことにより、カルコパイライト化合物の構成成分に関して、基板面内でも均一分布が確実に得られるのである。なお、上記筐体に收容する基板を複数に設定することにより、一回の工程で多量の製品基板が形成され、効率上の利点を得られる。

#### 【0028】

即ち、基板面内位置、あるいは複数基板を用いたときの基板收容位置による、通流されるH<sub>2</sub>Seガスに対する有利不利が解消される。したがって、基板全面において、あるいは收容される全基板において、優れた膜構造品質の光吸収層を得ることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0029】

本発明の光吸収層の製造方法は、比較的低温の第1セレン化工程後に、比較的高温の第2セレン化工程を行うことにより、Se成分を光吸収層に取り込むと共にGa成分を光吸収層内に拡散し、最高温度の第3セレン化工程を行うことにより、結晶化で膜構造を再配置するため、得られる光吸収層の膜構造は、Cu(In+Ga)Se<sub>2</sub>から成るカルコパイライト化合物の構成成分のそれぞれ、特にGa及びSeの両成分が、均一に分布したものとなる。

#### 【0030】

このため、得られる光吸収層の膜構造は、Cu(In+Ga)Se<sub>2</sub>から成るカルコパイライト化合物の構成成分のそれぞれ、特にGa及びSeの両成分が、均一に分布したものとなり、このように優れた膜構造の光吸収層を備えて構成される太陽電池により、カルコパイライト型薄膜太陽電池に特徴的な変換効率性能での優位性を確実に得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0031】

図2(c)に示すブリカーサ光吸収層の成膜工程に対応して、本発明による光吸収層のブリカーサを製造するための成膜装置を図3に示す。

#### 【0032】

図3は、仕入室31と第1スパッタ成膜室32と第2スパッタ成膜室33と取出室34とを、それぞれ仕切弁35、36、37を介して連通させて構成したインライン式スパッタ装置38の概略図である。本装置38の各構成室31、32、33、34は、それぞれ図外の真空排気機構が設置されており、所望の圧力条件のもとで成膜工程が行われる。

#### 【0033】

仕入室31の内部には、バッチ単位の複数枚数基板1aを収納できる基板支持台(図示せず)が搭載される。収納される基板1aは、既にMo電極層の成膜が行われたものである((a)参照)。そして、Mo電極層付きの複数基板1aのうち、成膜工程に進む基板1bが、基板搬送トレイなどの基板ホルダ(図示せず)に保持された状態で、仕切弁35を介して次の第1成膜室32に搬送される。

#### 【0034】

第1成膜室32では、両側の仕切弁35、36を閉弁状態とし、所定圧力条件のもと、Inターゲットによるスパッタ成膜法により、基板1b上の表面層として、金属In層の成膜が行われる((b)参照)。そして、同様にして、次の第2成膜室33において、Cu-Gaターゲットによるスパッタ成膜法により、基板1b上の最新表面層としてCu-Ga合金層の成膜が行われ((c)参照)、ブリカーサの成膜工程が終了する。成膜終了後の基板1cは、仕切弁37を介して取出室34に搬送される。取出室34内には、仕入室



3 1 のものと同様の基板支持台が搭載されており、上記と同じ成膜工程サイクルで成膜終了とされた、バッチ単位相当枚数分の基板 1 c が支持台に収納された時点で、全成膜工程の完了とする。

#### 【0035】

図 4 は、図 2 (d) に示すプリカーサ光吸収層のセレン化工程に対応して、本発明による光吸収層のセレン化を行うための熱処理室 4 0 の概略図である。熱処理室 4 0 は、その両側を挟んで配置されたヒータ 4 1 により加熱される。また、その内部には、所定バッチ枚数基板を収容可能な石英ボート 4 2 が設置され、ボート 4 2 の底面上に複数の基板 1 c が縦型状態で収納される。また、ボート 4 2 上の基板 1 c を直立状態に保つための石英製サセプタ 4 3 a、4 3 b が設けられている。このサセプタ 4 3 a、4 3 b を付置した石英ボート 4 2 には、外部の駆動機構に連なる回転駆動軸 4 4 が接続部 4 5 を介して接続され、回転軸 4 4 の駆動により、全基板 1 c が縦型状態を保持したまま回転することができる。さらに、全基板 1 c を搭載した石英ボート 4 2 は、石英製プロセスチューブ 4 6 により囲繞された構造となっている。このプロセスチューブ 4 6 により囲繞して形成される密閉空間は、図外の真空排気機構により圧力条件が可変であり、また、この密閉空間内部にガス導入管 4 7 が貫入される。ガス導入管 4 7 はセレン化ガス導入用であり、導入管 4 7 の周壁に設けられた多数のノズル孔 4 8 から  $H_2S_e$  ガスが流入する。また、プロセスチューブ 4 6 内で均一な  $H_2S_e$  ガスの通流が得られるように、ノズル孔 4 8 は、概ね外径 1 ~ 2 mm の大きさで穿設される。

#### 【実施例 1】

#### 【0036】

光吸収層 4 (図 1 参照) の作製に際して、図 3 で示すインライン式スパッタ成膜装置 3 8 を用いて、金属 In 層及び Cu-Ga 合金層から成る積層構造を形成したガラス基板 1 c を所定枚数分に揃え、図 4 に示すように熱処理室 4 0 内に収容する。そして、図 5 に示す温度プロファイルにしたがってセレン化処理を行う。

#### 【0037】

即ち、図 4 の熱処理室 4 0 内のプロセスチューブ 4 6 内を、図外の排気機構の作動により 50 ~ 95 kPa の減圧状態に保ちながら、加熱ヒータ 4 1 により内部温度を約 250 °C まで昇温する。これら温度条件及び圧力条件を保った状態で、ガス導入管 4 7 のノズル孔 4 8 より所定流量の  $H_2S_e$  ガスを時間 (1) に亘って流入させ、これを第 1 セレン化工程とする。この工程は、熱処理室 4 0 内のプレヒート及び  $H_2S_e$  ガス雰囲気安定化のために設けられる。このときの時間 (1) として、例えば 10 分間程度が好ましい。

#### 【0038】

さらに、図 4 の熱処理室 4 0 の回転駆動軸 4 4 を概ね 1 ~ 2 rpm で等速回転させることにより、同時に回転する基板 1 c の周囲環境、即ち、プレヒート温度条件下での  $H_2S_e$  ガス雰囲気がさらに安定的に確保される。この基板 1 c の回転は、今回の第 1 セレン化工程だけでなく、後述する第 2、第 3 のセレン化工程及び冷却工程でも行うことによりさらに効果的となる。

#### 【0039】

次に、時間 (1) の  $H_2S_e$  ガス導入終了後、プロセスチューブ 4 6 内を 50 ~ 95 kPa の減圧状態に保ちながら、加熱ヒータ 4 1 により内部温度 A として約 250 ~ 450 °C まで昇温する。そして、これら温度条件及び圧力条件を保った状態で、ガス導入管 4 7 のノズル孔 4 8 より所定流量の  $H_2S_e$  ガスを時間 (3) に亘って流入させ、これを第 2 セレン化工程とする。この工程は、基板 1 c 上に形成された In 層と Cu-Ga 層との積層構造から成る光吸収層プリカーサ内で、In、Cu 及び Ga の各成分を拡散させつつ  $S_e$  成分を取り込むために設けられる。このときの時間 (2) として、例えば 10 ~ 120 分間程度が好ましい。

#### 【0040】

さらに、約 250 ~ 450 °C への昇温が行われた後に、時間 (3) 直前の時間 (2) において、プロセスチューブ 4 6 内を真空排気して、高真空状態に保持する真空工程を介在

させることで、第2セレン化工程で取り込むS e成分原料の $H_2S e$ ガスが活度の高いものとして得られる。また、第1セレン化工程に由来する残留ガスの影響を考慮しなくて良いため、所要設計量の $H_2S e$ ガスの導入により、第2セレン化工程でのS e成分取り込みを正確に制御できる。あるいは、第2セレン化工程において $H_2S e$ ガスの所要量が比較的大流量に及ぶときは、その流量制御を正確に行うために、複数回に分割して通流させる手法が採られることがあるが、その場合は、分割して通流を行うたびに、その直前に上記した真空工程を行う必要がある。この結果、 $H_2S e$ ガスの流量制御がさらに正確に行われることになる。

#### 【0041】

次に、時間(3)の $H_2S e$ ガス導入終了後、プロセスチューブ46内を50～95 kPaの減圧状態に保ちながら、加熱ヒータ41により内部温度Bとして約450～650℃まで昇温する。そして、この状態を約10～120分間に亘って保持し、これを第3セレン化工程とする。この工程は、これまでに行ったIn、Cu及びGaの各成分の拡散とS e成分の取り込みによって均一化が進行した光吸収層プリカーサを結晶化させ、内部膜構造の再配置を安定的に得るために設けられる。

#### 【0042】

その後、加熱ヒータ41による加熱条件を徐々に低下させ、室温まで冷却した後に、第3セレン化工程までの工程により光吸収層が形成された基板1cを取り出して光吸収層作製の完了とする。なお、残留 $H_2S e$ ガスが冷却中の基板1cに作用して、その表面層において不要なS e析出を生じることがある。これを防止するため、冷却中の時間(4)において、プロセスチューブ46内を真空排気して、高真空状態に保持する真空工程を介在させても良い。また、回転駆動軸44の等速回転による基板1cの回転は、望ましくは、光吸収層作製の完了時点とした、基板1cの取り出し直前まで行うと良い。

#### 【実施例2】

#### 【0043】

光吸収層4(図1参照)の作製に際して、図3で示すインライン式スパッタ成膜装置38を用いて、金属In層及びCu-Ga合金層から成る積層構造を形成したガラス基板1cを所定枚数分に揃え、図4に示すように熱処理室40内に収容する。そして、図6に示す温度プロファイルにしたがってセレン化処理を行う。これが、【実施例1】で採用した図5の温度プロファイルと異なるのは、250℃～450℃への昇温後に設定していた第2セレン化工程に関し、時間(1)で行った第1セレン化工程直後に、比較的小流量の中間工程を開始し、これを昇温後の第2セレン化工程に連続させたことである。このように拡張された第2セレン化工程は、図6中で時間(2)として示される。

#### 【0044】

そして、拡張第2セレン化工程で継続的に供給される $H_2S e$ ガスの単位時間当たりの供給量を、これ以前の第1セレン化工程時より少量に設定する。このようにするのは、S e成分を含む基板1c周囲の環境を安定的に保つことにより、光吸収層へのS e成分の取り込みを比較的に容易にして効率化するためである。ただし、この場合のS e成分の取り込みによる所望のCu(In+Ga) $S e_2$ 生成は、 $H_2S e$ ガスの供給総量及びその分圧により左右されるため、特に、供給総量が所要設計量に合致するように考慮する必要がある。

#### 【0045】

なお、【実施例2】においても、冷却中の時間(3)において、真空工程を介在させても良いこと、また、回転駆動軸44の等速回転による基板1cの回転を基板1cの取り出し直前まで行うのが望ましいことなどは、【実施例1】の場合と同様である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0046】

本発明は、カルコパイライト化合物から成る太陽電池用光吸収層のみならず、例えば多成分系の混合焼結体などの均一分布などへの活用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 7 】

【図 1】 薄膜太陽電池の一般的構造を示す概略図

【図 2】 光吸収層の一般的な製造工程図

【図 3】 I n 金属層と C u - G a 合金層とから成る積層プリカーサを作製するインライン式スパッタ成膜装置の概略図

【図 4】 C I G S 光吸収層を作製する熱処理室の概略図

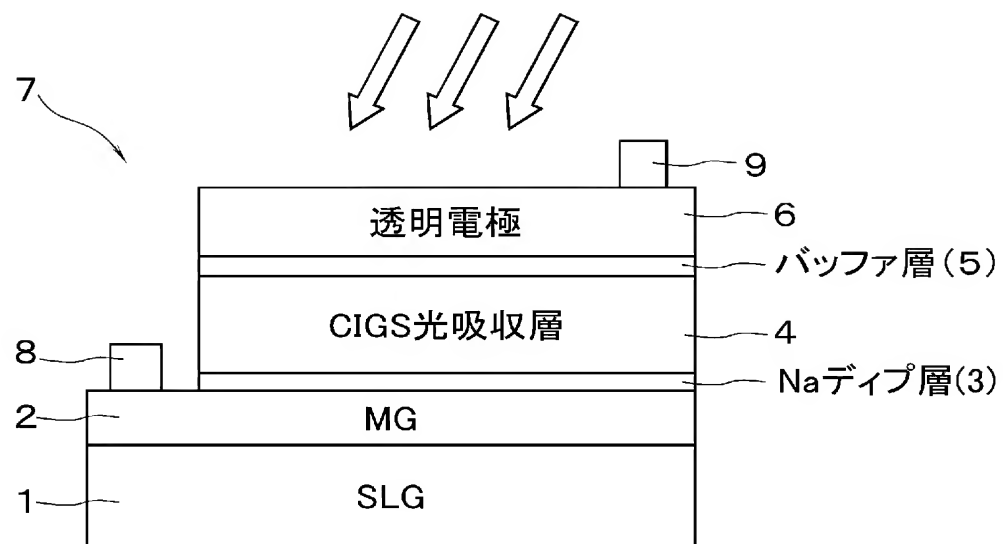
【図 5】 【実施例 1】 に用いる温度プロファイル図

【図 6】 【実施例 2】 に用いる温度プロファイル図

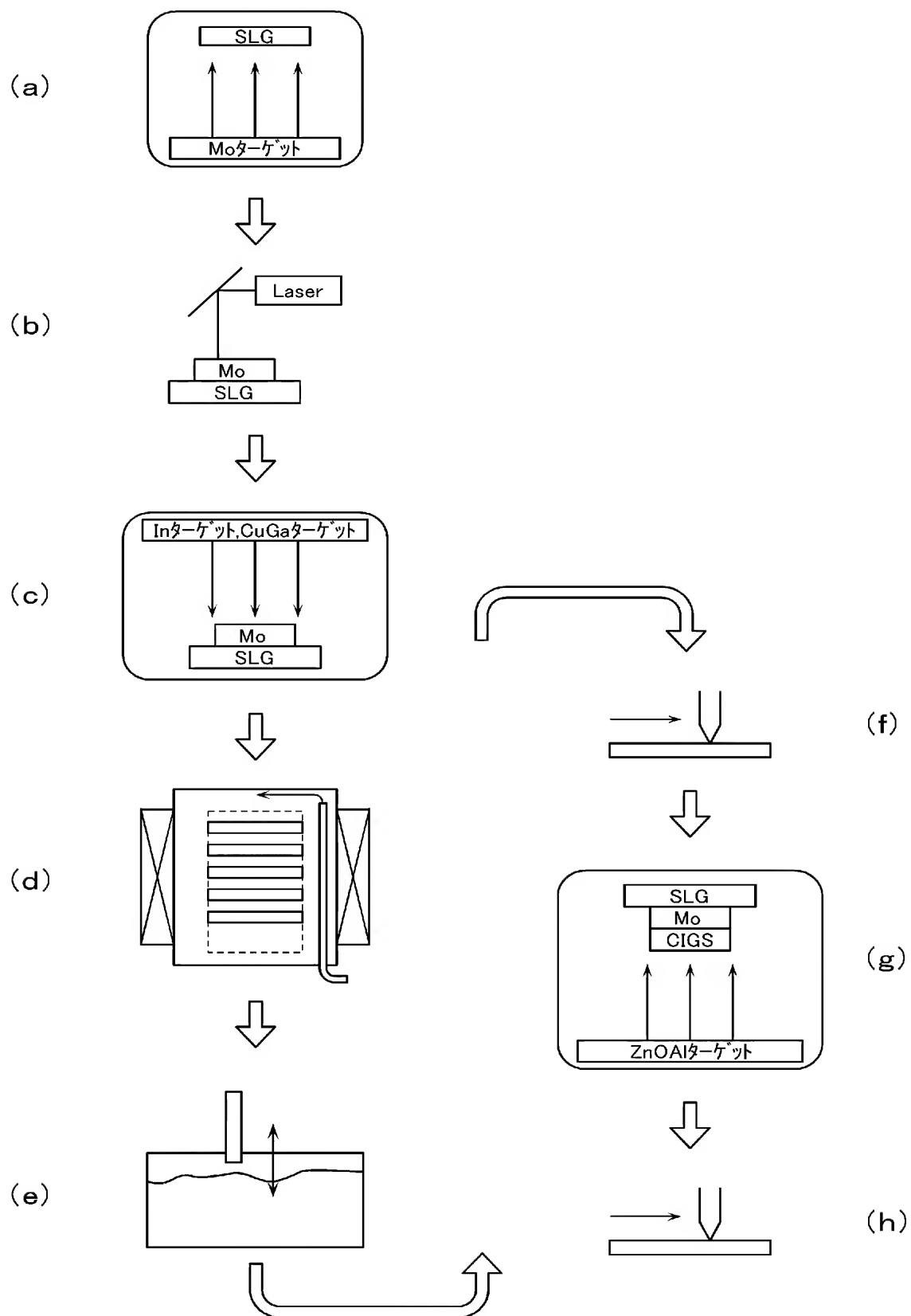
【符号の説明】

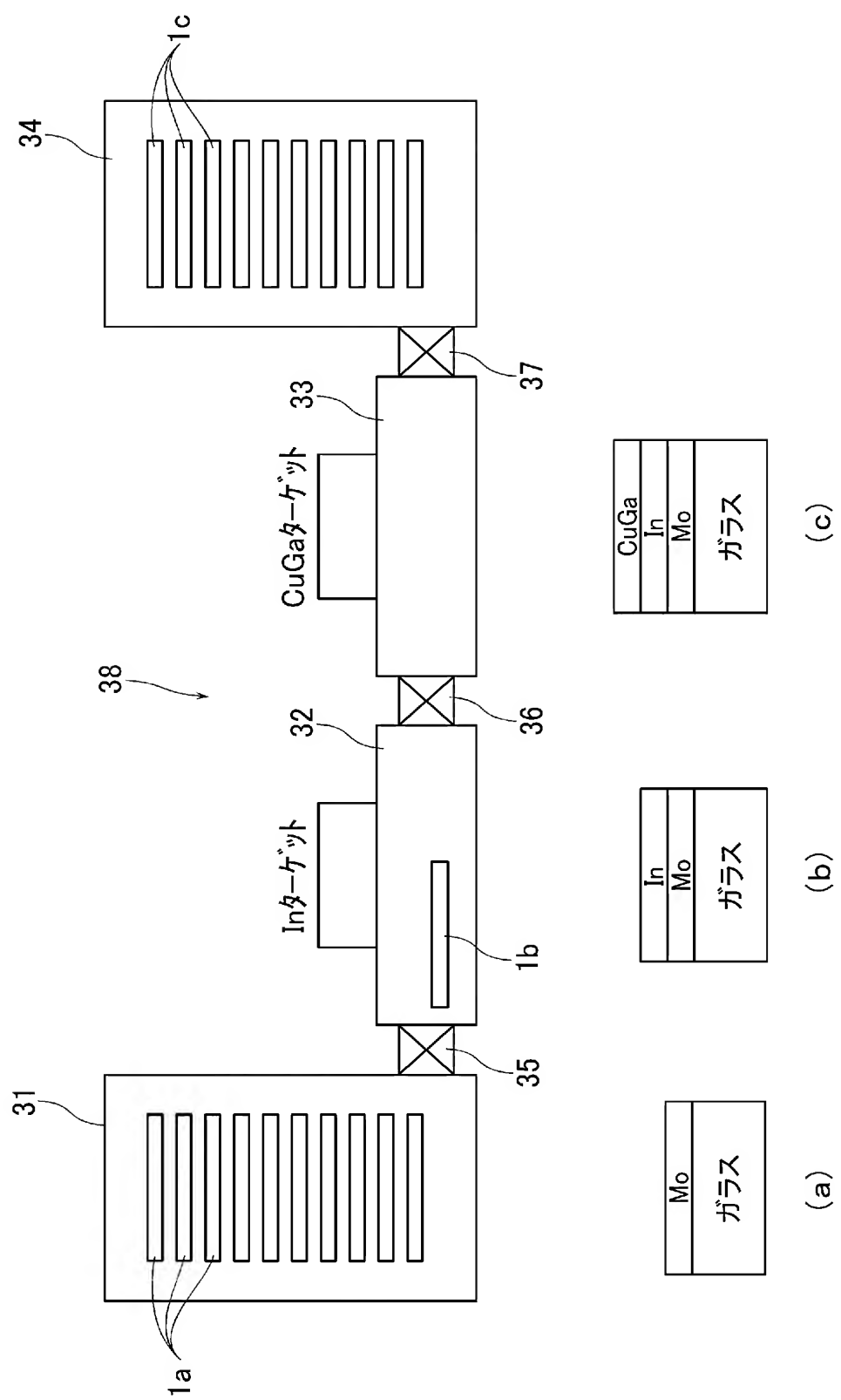
【 0 0 4 8 】

|     |     |     |     |                           |
|-----|-----|-----|-----|---------------------------|
| 1   | 1 a | 1 b | 1 c | ガラス基板                     |
| 2   |     |     |     | M o 電極層                   |
| 4   |     |     |     | C I G S 光吸収層              |
| 7   |     |     |     | 多層積層構造（薄膜太陽電池）            |
| 3 2 |     |     |     | I n 金属層用第 1 スパッタ成膜室       |
| 3 3 |     |     |     | C u - G a 合金層用第 2 スパッタ成膜室 |
| 3 8 |     |     |     | インライン式スパッタ成膜装置            |
| 4 0 |     |     |     | 熱処理室                      |
| 4 1 |     |     |     | 加熱ヒータ                     |
| 4 2 |     |     |     | 石英ボート（筐体）                 |
| 4 3 |     |     |     | サセプタ（筐体）                  |
| 4 4 |     |     |     | 回転駆動軸                     |
| 4 6 |     |     |     | プロセスチューブ（気密空間）            |
| 4 7 |     |     |     | ガス導入管                     |
| 4 8 |     |     |     | ノズル孔                      |

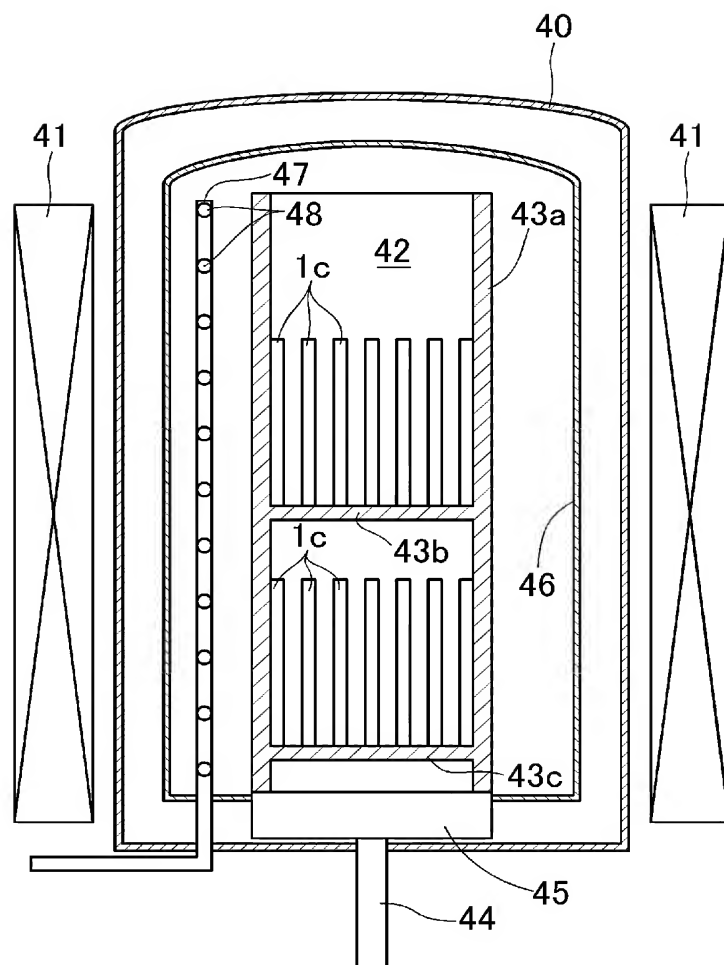


【図 2】

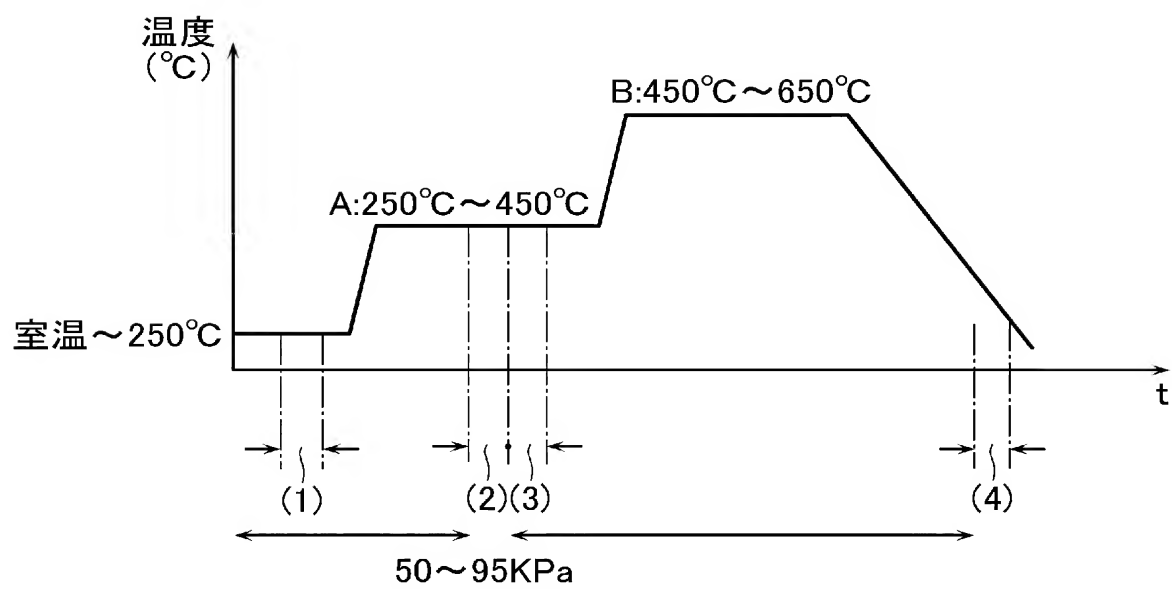




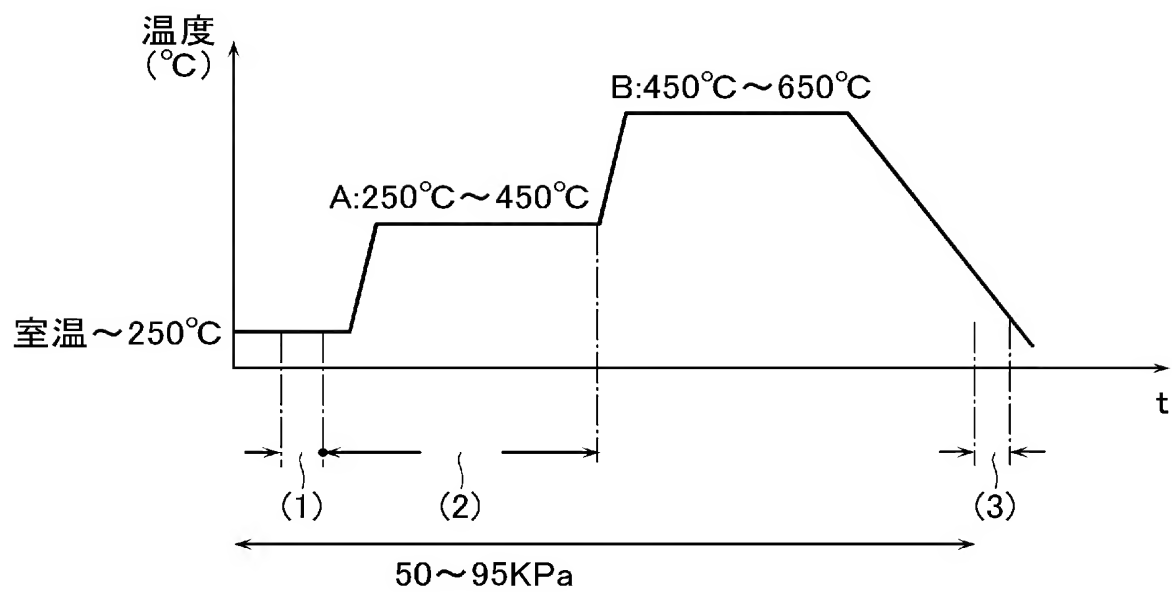
【図 4】



【図 5】



【图 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カルコパイライト化合物 ( $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ ) の構成成分が、内部で均一に分布するような膜構造を備えた光吸収層の製造方法を提供する。

【解決手段】 Mo 電極層 2 上に、電極層 2 に隣接する In 金属層と Cu-Ga 合金層とをスパッタリング法により積層して成るプリカーサ形成工程と、プリカーサ形成が行われた基板 1 をプロセスチューブ 4 6 内に設置した石英ボート 4 2 に収容した状態で、室温～250℃の温度範囲としたプロセスチューブ 4 6 内に  $\text{H}_2\text{Se}$  ガスを導入する第 1 セレン化工程と、250℃～450℃の温度範囲に昇温したプロセスチューブ 4 6 内に  $\text{H}_2\text{Se}$  ガスを追加導入する第 2 セレン化工程と、第 2 セレン化工程までの導入  $\text{H}_2\text{Se}$  ガスを残留させた状態で、プロセスチューブ 4 6 内を 450℃～650℃の温度範囲に昇温し、この温度範囲条件下で保持時間 10～120 分に亘って前記基板の熱処理を行う第 3 セレン化工程と、この熱処理後の基板を冷却する冷却工程とを行う。

【選択図】 図 5

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 3 2 6

19900906

新規登録

5 9 1 0 6 1 8 8 4

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

本田技研工業株式会社